

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	フォトレドックス触媒によるオレフィン類からの有機硫黄化合物の合成法に関する研究
Title(English)	Photoredox catalyzed synthesis of organosulfur compounds from olefins
著者(和文)	LIYanJie
Author(English)	Yanjie Li
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10339号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:穂田 宗隆,中村 浩之,富田 育義,竹内 大介,吉沢 道人
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10339号, Conferred date:2016/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	LI Yan Jie	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	穂田 宗隆	教授	吉沢 道人	准教授
	審査員	中村 浩之	教授		
		富田 育義	教授		
		竹内 大介	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Photoredox catalyzed synthesis of organosulfur compounds from olefins (フォトレドックス触媒によるオレフィン類からの有機硫黄化合物の合成法に関する研究)」と題して、フォトレドックス触媒による可視光反応場におけるオレフィン類の有機硫黄化合物への変換反応について行われた研究の結果が記されたものであり、英文で書かれ、5章より構成されている。

第1章「General introduction」では、フォトレドックス触媒と有機硫黄化合物という本研究のキーワードを中心に、本研究に至る背景と研究目的が述べられている。有機硫黄化合物の性質、硫黄官能基の有機分子への導入の意義および反応例とともに、フォトレドックス触媒について、その特徴的な酸化還元挙動と有機合成への利用例が概説されている。これらを踏まえて、本研究では、フォトレドックス触媒作用を活用した不飽和炭化水素類への官能基導入をとともう有機硫黄化合物合成反応の開発を目的とすることが記されている。

第2章「Radical oxy-trifluoromethylation of styrenes by photoredox catalysis」では、フォトレドックス触媒によるスチレン類の酸素求核剤共存下でのオキシチオトリフルオロメチル化反応について述べられている。オレフィンとの反応について、フォトレドックス触媒と求電子的チオトリフルオロメチル化剤の最適化を行った結果、酸化力の強い[Ir(mppy)₃] (mppy= 2-(pyrid-2-yl)-5-methoxyphenyl)触媒とコハク酸試薬(*N*-trifluoromethylthiosuccinimide)を用いた際に高収率で 2-trifluoromethylthio-1-phenylethan-1-ol 誘導体が得られ、本反応が様々な官能基を有するスチレン誘導体に対して適用可能であることが示されている。反応機構について調査された結果、フォトレドックス触媒による CF₃S・ラジカル発生を鍵とし、そのオレフィンへの付加、酸化を経て生じるカルボカチオン中間体に対する酸素求核剤の付加を経て進行することが明らかにされている。

第3章「Alkyl- and aryl-thioalkylation of olefins with organotrifluoroborates by photoredox catalysis」では、フォトレドックス触媒による電子不足オレフィンのチオアルキル化反応ならびにアリール化反応について述べられている。含硫黄有機ボラート試薬[RS-CH₂BF₃]K (R= alkyl, aryl)および関連する dithiane 誘導体とアクリル酸エステル誘導体などの電子不足オレフィンをフォトレドックス触媒反応条件下で反応させると、ボラート試薬のフォトレドックス触媒作用による一電子酸化を経て RS-CH₂・ラジカルが生じ、続くオレフィンへの付加、一電子還元、プロトン化を経て 4-alkane-ないし 4-arene-thiobutanoate 誘導体が生成することが明らかにされている。特に dithiane 誘導体を用いた場合には、反応後この部分をアシル基に変換可能であることから、この反応系において dithiane 誘導体は形式的にアシルアニオン等価体としてエノン類に対して 1,4 付加することが示されている。さらに、本反応は太陽光を可視光源として用いても人工光源を用いた場合と遜色ない効率で進行し、化石燃料を使用せずに促進されるグリーンな反応系となっていることが明らかにされている。

第4章「Radical pentafluorosulfanylphenylation of styrenes by photoredox catalysis」では、フォトレドックス触媒によるスチレン類に対する F₅S-C₆H₄ 基付加反応について述べられている。SF₅ (pentafluorosulfanyl)基は、フッ素に続く程度の強い電子求引性を示し、また脂溶性を高めるなどの医薬品や液晶材料の高機能化に効力を発揮する官能基であるにもかかわらず、その導入法は極めて限られていた。本章では、フォトレドックス触媒作用によって、SF₅基を含むフェニル基を導入する方法が開発されている。具体的には、F₅S-C₆H₄基を含む超原子価ヨウ素化合物の一電子還元によって F₅S-C₆H₄・ラジカルを発生させ、オレフィンへの付加、一電子酸化を経て生じるカチオン中間体に、共存する求核剤が付加すれば 2-pentafluorosulfanylphenyl-1-phenylethan-1-ol 誘導体が、一方求核剤が存在しない場合には脱離反応を経て 2-pentafluorosulfanylphenyl-1-phenylethene 誘導体が得られることが明らかにされている。

第5章「Summary and outlook」では、本研究の成果が総括され、将来展望がのべられている。

これを要するに、本論文では、フォトレドックス触媒反応系を用いて、温和な可視光(太陽光)照射条件下、不飽和炭化水素類を有機硫黄化合物に一段階で変換できる一連の画期的な光触媒的分子変換プロセスの開発に成功しており、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。